

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

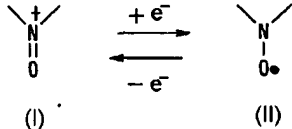
(10) 国際公開番号
WO 02/082570 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/60, 4/02, 10/40 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 中原 謙太郎
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/03334 (NAKAHARA, Kentaro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2002 年 4 月 3 日 (03.04.2002) 岩佐 繁之 (IWASA, Shigeyuki) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 正春 (SATO, Masaharu) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 入山 次郎 (IRIYAMA, Jiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 森岡 由紀子 (MORIOKA, Yukiko) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2001-104629 2001 年 4 月 3 日 (03.04.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス

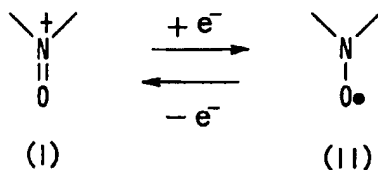


(57) Abstract: An electricity storage device such as a battery which has a positive electrode comprising a nitroxyl compound which takes a nitroxyl cation moiety structure represented by the formula (I) in its oxidized state and a nitroxyl radical moiety structure represented by the formula (II) in its reduced state, and uses, as the electrode reaction of the positive electrode, the reaction represented by the reaction formula (A) which transfers an electron between the two states. The electricity storage device has a high energy

density and also is capable of being used at a high electric current level.

(57) 要約:

酸化状態において式 (I) で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において式 (II) で示されニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う反応式 (A) で示される反応を正極の電極反応を電池等の蓄電デバイスに適用すると、エネルギー密度が高く、大電流での使用が可能である蓄電デバイスが得られる。



反応式 (A)

WO 02/082570 A1



(74) 代理人: 金田 暢之, 外(KANEDA,Nobuyuki et al.); 〒 添付公開書類:
107-0052 東京都港区 赤坂1丁目9番20号第16興 — 国際調査報告書
和ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

蓄電デバイス

技術分野

本発明は、エネルギー密度が大きく、一度に大電流を取り出すことができる蓄電デバイスに関するものである。

背景技術

ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、これらに用いられる高エネルギー密度かつ大電流の蓄電デバイスが求められている。中でも、正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度二次電池として種々の電子機器に利用されている。

しかしながら、このリチウムイオン二次電池は、電極反応の反応速度が小さいため、大きな電流を流すと電池性能が著しく低下する。そのため、小型電子機器に利用した場合には、長い充電時間が必要となり、また、電気自動車のような大電流を必要とするデバイスには利用されなかった。

一方、電極に活性炭を用いた電気二重層キャパシタは、大電流を流すことが可能であり、サイクル特性も優れていることから、バックアップ電源や電気自動車用電源として開発が進められている。しかしながら、エネルギー密度が小さいため、小型化が困難であり、携帯電子機器に利用されることはなかった。また、容量が不足するため電気自動車に広く搭載されることもなかった。

鉛蓄電池は、電気二重層キャパシタと同様、大電流を流すことが可能であり、サイクル特性も優れていることから、自動車用補助電源として広く利用されている。しかしながら電圧が低く、エネルギー密度が小さいため、モーター駆動を電力で行う電気自動車に利用されることはなかった。

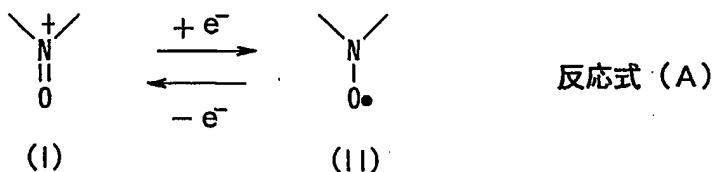
以上のように、リチウムイオン二次電池は大電流での使用が困難であり、電気二重層キャパシタや鉛蓄電池では、小型電子機器に必要なエネルギー密度が得られない。即ち、携帯電子機器や電気自動車に用いることのできる蓄電デバイスとして、様々な蓄電デバイスの提案がなされているにもかかわらず、エネルギー密度が

高く、大電流を流すことのできる蓄電デバイスは未だ得られていなかった。

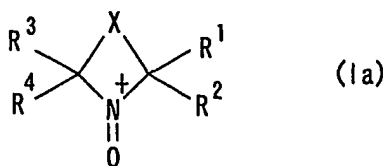
発明の開示

本発明は、エネルギー密度が高く、大電流での使用が可能である新規な蓄電デバイスを提供することを目的とする。

本発明は、酸化状態において式 (I) で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において式 (II) で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う反応式 (A) で示される反応を正極の電極反応として用いる蓄電デバイスに関する。



前記ニトロキシル化合物は、酸化状態において一般式 (I a) で示される環状構造を含む化合物であることが好ましい。



式 (I a) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数 1～4 のアルキル基を表し、X は 5～7 員環を形成する 2 価の基を表す。ここで、式 (I a) は、それ自体低分子化合物であっても良いし、また X がポリマーの側鎖の一部を構成することにより、またはポリマーの主鎖の一部を構成することによりポリマーの一部であっても良い。

特に、前記ニトロキシル化合物が、式 (I a) で示される構造を側鎖を含むポリマーであることが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、蓄電デバイスの構成の一例を示す概観図である。

図 2 は、実施例 1 および比較例 1 で測定した蓄電デバイスの初回充放電曲線図である。

図 3 は、実施例 1 で測定した蓄電デバイス放電容量の充放電サイクル依存性を示す図である。

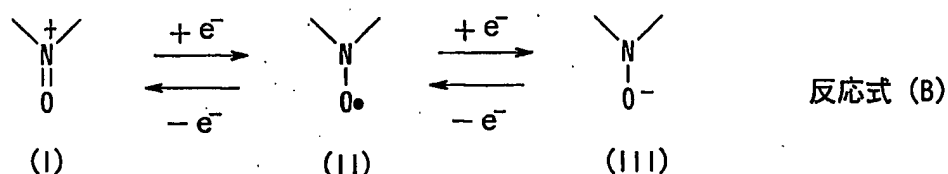
図 4 は、実施例 1 で測定した蓄電デバイス放電曲線の充放電レート依存性を示す図である。

符号の説明

- 1 負極集電体
- 2 絶縁パッキン
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 正極集電体

発明を実施するための最良の形態

ニトロキシル構造は、反応式 (B) で示されるように、電子の授受により式 (I) ~ (III) の状態を取りうる。



本発明では、その中でも式 (I) と (II) の間の反応を正極の電極反応として用いて、それに伴う電子の蓄積と放出により蓄電デバイスとして機能させるものである。この酸化還元反応は、有機化合物の構造変化を伴わない反応機構であるため反応速度が大きく、従って本発明の蓄電デバイスは一度に大きな電流を流すことが可能である。

ここで蓄電デバイスとは、少なくとも正極と負極を有し、電気化学的に蓄えられたエネルギーを電力の形で取り出すことのできるデバイスである。蓄電デバイスとして、一次電池および充放電可能な二次電池；キャパシタおよびコンデンサ等

の電気容量デバイス；その他電気化学的なスイッチング素子を挙げることができる。

従来の金属酸化物等を正極に用いた電池では、一度に大電流を流すことができなかったため、キャパシタ等の電気容量デバイスとしての利用は困難であったが、本発明の蓄電デバイスは、従来、電気二重層キャパシタが用いられていたバックアップ電源、電気自動車用電源等のキャパシタ、さらには電子機器用のコンデンサとしても用いることができる。さらに、速い充放電特性を利用して、例えば蓄電状態をON状態、放電状態をOFF状態として用いる電気化学的スイッチングとしての用途も可能である。

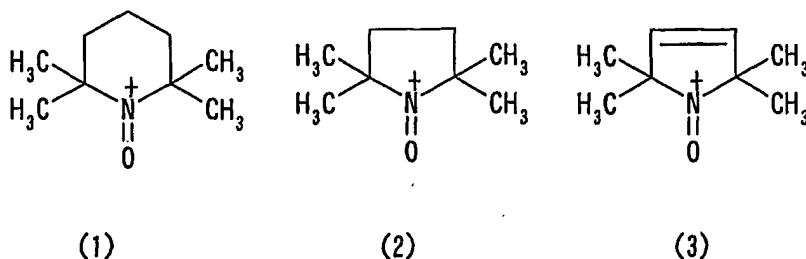
尚、蓄電デバイスにおいて正極とは、酸化還元電位が高い電極のことであり、負極とは逆に酸化還元電位が低い方の電極のことである。

本発明では、ニトロキシル構造は、酸化状態において式（I a）で示される環状ニトロキシル構造が好ましい。還元状態においては、式（I a）のニトロキシル部分が式（I I）のニトロオキシラジカル構造となっている。

$R^1 \sim R^4$ としては、特に直鎖状のアルキル基が好ましく、ラジカルの安定性の点で特にメチル基が好ましい。

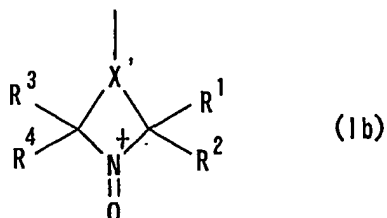
基Xにおいて環員を構成する原子は、炭素、酸素、窒素、および硫黄からなる群より選ばれる。基Xとして、具体的には、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ が挙げられ、その中で、隣接しない $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ または $-\text{S}-$ によって置き換えられていてもよく、 $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ によって置き換えられていてもよい。また、環を構成する原子に結合した水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、 $=\text{O}$ 、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基等により置換されていてもよい。

特に、好ましい環状ニトロキシル構造は酸化状態において、式（1）で示される2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシルカチオン、式（2）で示される2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシルカチオン、および式（3）で示される2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリノキシルカチオンからなる群より選ばれるものである。



式 (I a) で示される環状構造は、それ自体低分子の化合物であっても、ポリマーの一部を構成していてもよい。ポリマーの一部を構成するときは、側鎖に存在していても、主鎖の一部を構成してもどちらでもよい。合成等の容易さから側鎖に存在している方が好ましい。

側鎖に存在するときは、式 (I b) に示すように、基 X 中の環員を構成する CH_2 、 CH または NH から水素を取った残基 X' によってポリマーに結合している。



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同義である。)

そのとき、用いられるポリマーとしては特に制限はなく、どのようなものであっても、式 (I a) の環状構造が側鎖に存在していればよい。

具体的には、次に挙げるポリマーに、式 (I b) の基が付加したもの、またはポリマーの一部の原子または基が式 (I b) の基によって置換されたものを挙げることができる。いずれの場合も、式 (I b) の基が直接ではなく、適当な 2 価の基を中間に介して結合していてもよい。

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリデセン、ポリドデセン、ポリヘプテン、ポリイソブテン、ポリオクタデセン等のポリアルキレン系ポリマー；

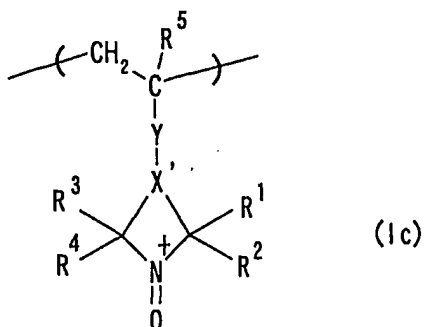
ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリイソブテン等のジエ

ン系ポリマー；
ポリ（メタ）アクリル酸；
ポリ（メタ）アクリロニトリル；
ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリメチル（メタ）アクリルアミド、ポリジメチル（メタ）アクリルアミド、ポリイソプロピル（メタ）アクリルアミド等のポリ（メタ）アクリルアミド類ポリマー；
ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート等のポリアルキル（メタ）アクリレート類；
ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー；
ポリスチレン、ポリプロモスチレン、ポリクロロスチレン、ポリメチルスチレン等のポリスチレン系ポリマー；
ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン等のビニル系ポリマー；
ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブテンオキサイド、ポリオキシメチレン、ポリアセトアルデヒド、ポリメチルビニルエーテル、ポリプロピルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリベンジルビニルエーテル等のポリエーテル系ポリマー；
ポリメチレンスルフィド、ポリエチレンスルフィド、ポリエチレンジスルフィド、ポリプロピレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンテトラフルフィド、ポリエチレントリメチレンスルフィド等のポリスルフィド系ポリマー；
ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンパラフェニレンジアセテート、ポリエチレンイソプロピリデンジベンゾエート等のポリエステル類；
ポリトリメチレンエチレンウレタン等のポリウレタン類；
ポリエーテルケトン、ポリアリルエーテルケトン等のポリケトン系ポリマー；
ポリオキシイソフタロイル等のポリ無水物系ポリマー；
ポリエチレンアミン、ポリヘキサメチレンアミン、ポリエチレントリメチレンアミン等のポリアミン系ポリマー；

ナイロン、ポリグリシン、ポリアラニン等のポリアミド系ポリマー；
ポリアセチルイミノエチレン、ポリベンゾイルイミノエチレン等のポリイミン系ポリマー；
ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズイミド、ポリピロメルイミド等のポリイミド系ポリマー；
ポリアリレン、ポリアリレンアルキレン、ポリアリレンアルケニレン、ポリフェノール、フェノール樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサジン、ポリベンゾキサゾール、ポリカルボラン、ポリジベンゾフラン、ポリオキシソイソインドリン、ポリフランテトラカルボキシル酸ジイミド、ポリオキサジアゾール、ポリオキシンドール、ポリフタラジン、ポリフタライド、ポリシアヌレート、ポリイソシアヌレート、ポリピペラジン、ポリピペリジン、ポリピラジノキノキサン、ポリピラゾール、ポリピリダジン、ポリピリジン、ポリピロメリチミン、ポリキノン、ポリピロリジン、ポリキノキサリン、ポリトリアジン、ポリトリアゾール等のポリアロマティック系ポリマー；
セルロース等の多糖類；
ポリジシロキサン、ポリジメチルシロキサン等のシロキサン系ポリマー；
ポリシラン系ポリマー；
ポリシラザン系ポリマー；
ポリホスファゼン系ポリマー；
ポリチアジル系ポリマー；および
ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等の共役系ポリマーを挙げることができる。

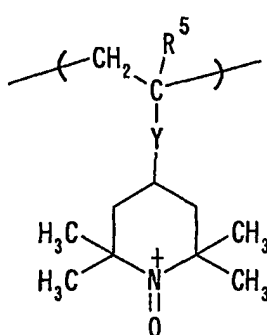
この中で、主鎖が電気化学的な耐性に優れている点で、ポリアルキレン系ポリマー、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド類ポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート類、ポリスチレン系ポリマーが好ましい。主鎖とは、高分子化合物中で、最も炭素数の多い炭素鎖のことである。

この中でも、酸化状態で式(I c)で示される単位を含むことができるように、ポリマーが選ばれることが好ましい。

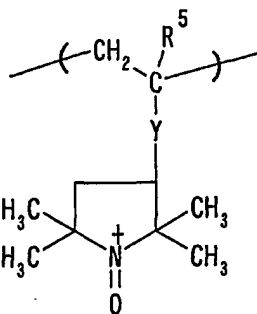


ここで、 R^5 は、水素またはメチル基である。Yは特に限定はないが、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR^6-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアリーレン基、およびこれらの基の2つ以上を結合させた2価の基を挙げることができる。 R^6 は、水素または炭素数1～18のアルキル基を表す。

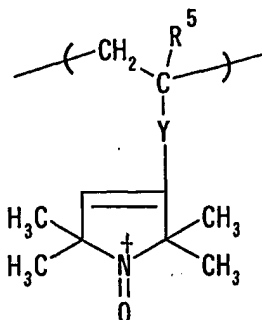
式(Ic)で表される単位で、特に好ましいものは、次の式(4)～(6)で表されるものである。



(4)



(5)



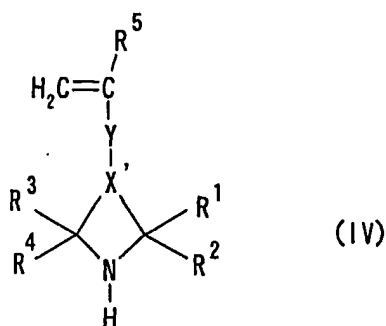
(6)

式(4)～(6)において、Yとしては、特に $-COO-$ および $-CONR^6-$ が好ましい。

本発明において、式(Ib)の基が、側鎖のすべてに存在しなくても良い。例えばポリマーを構成する単位のすべてが式(Ic)で示される単位であっても、または一部が式(Ic)で示される単位であってもいずれでもよい。ポリマー中にどの程度含まれるかは、目的、ポリマーの構造、製造方法に異なるが、わずかでも存在していれば良く、0.1重量%以上、通常1重量%以上、特に10重量%

以上が好ましい。ポリマー合成に特に制限が無く、またできるだけ大きな蓄電作用を得たい場合には、50重量%以上、特に80重量%以上が好ましい。

このようなポリマーを合成するには、例えば式(IV)で示されるモノマーを単独重合またはアルキルアクリレート等の共重合しうるモノマーとの共重合によりポリマーを得た後、 -NH- 部分を酸化して $\text{-N(O}\cdot\text{)-}$ に転換することで、酸化状態において式(Ic)で示される単位を有するポリマーを得ることができる。



また、例えば、メタクリル酸等を重合してベースとなるポリマーを合成した後に、高分子反応により式(Ib)で示される基（あるいはNOラジカルに酸化される前の -NH- を有する基）を導入しても良い。

本発明の蓄電デバイスが溶剤を含む電解質を有するときは、ニトロキシル化合物が電解質に溶解しないこと、即ち、耐久性が高いことが好ましい。従って、式(Ia)の環状ニトロキシル構造を含むポリマーの分子量は特に制限はないが、電解質に解けないだけの分子量を有していることが好ましく、これは電解質中の有機溶媒の種類との組み合わせにより異なる。一般には、分子量1,000以上であり、好ましくは10,000以上、特に100,000以上である。本発明では、粉体として正極に混合することができるので、分子量はいくら大きくてもよい。一般的には分子量5,000,000以下である。また、式(Ia)の環状ニトロキシル構造を含むポリマーは、架橋していてもよく、それにより電解質に対する耐久性を向上させることができる。

式(I)のニトロキシルカチオンは、通常、電解質のアニオンで安定化されている。具体的には PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 F^- 、イミド系電

解質塩アニオン、メチド系電解質塩アニオン等を挙げることができる。

正極中におけるニトロキシル化合物の主要な機能は、蓄電に寄与する活物質としての役割である。従って、従来の蓄電デバイス、例えば従来の電池の正極活物質の全量を本発明で規定するニトロキシル化合物に置き換えることができる。また、従来の活物質の一部を置き換えても、それだけ大電流を流せることになるので、活物質全体における量は特に制限はない。活物質全体に対して、0.1重量%以上であればそれだけ効果があり、10重量%以上であれば十分に効果が見られる。さらに、できるだけ大きな蓄電作用を得たい場合には、50重量%以上、特に80重量%以上であり、100重量%とすることも好ましい。このニトロキシル化合物は、炭素や水素、窒素、酸素など、原子量の小さい元素を構成要素としているため、少ない重量で多くの電荷を蓄電することが可能である。そのため高エネルギー密度蓄電デバイスが実現される。

従来の活物質としては、公知のものが用いられるが、例えば LiMnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、あるいは $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等の金属酸化物を挙げることができる。

また、正極中には活物質に加えその他の構成成分として、従来公知のものを含有することができる。このようなものとして、例えば、導電補助剤として活性炭やグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子が挙げられる。また、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等の樹脂を挙げることができる。その他ジスルフィド化合物や触媒効果を示す化合物、イオン導電性高分子等を適宜含有しても良い。

ニトロキシル化合物がポリマーであるとき、ポリマーの主鎖の種類、環状ニトロキシル構造が付加されている側鎖の種類、または環状ニトロキシル構造を有していない側鎖の種類等によっては、バインダーの機能を兼ねることができる。その場合、従来のバインダーの使用が不要になったり、従来のバインダーの使用量を減らすことができる。あるいは、従来の活物質をそのまま使用し、バインダー

として環状ニトロキシル構造を有するポリマーを用いても良く、その場合にはバインダーに相当する量が活物質としても機能することになるので、それだけ高容量化を図ることができる。

また、ポリマーの主鎖がポリアセチレン、ポリアニリン等の導電性ポリマーからなり、その側鎖に環状ニトロキシル構造が存在する場合には、環状ニトロキシル構造を有するポリマーが導電補助剤を兼ねることができる。この場合、従来の導電補助剤の使用が不要になったり、従来の導電補助剤の使用量を減らすことができる。あるいは、従来の活物質をそのまま使用し、導電補助剤として環状ニトロキシル構造を有するポリマーを用いても良く、その場合には導電補助剤に相当する量が活物質としても機能することになるので、それだけ高容量化を図ることができる。

また、ニトロキシルカチオン構造は、例えば電解質中に含まれる水、アルコール等の不純物を不活性化する働きもあると考えられ、蓄電デバイスの性能劣化を抑制する働きもしている。

いずれの場合も、ニトロキシル化合物がポリマーである場合には、有機溶媒等を含む電解質に対する溶解性が低く、耐久性が高いために特に効果大きい。

本発明の蓄電デバイスは、上述の正極と共に、少なくとも負極、好ましくは電解質を有している。その構造の1例を図1に示す。図に示された蓄電デバイスは負極3と正極5とを電解質を含むセパレータ4を介して重ね合わせた構成を有している。しかし本発明における蓄電デバイスは、少なくとも負極3、正極5を構成要素とする蓄電デバイスであるため、負極集電体1、絶縁パッキン2、セパレータ4、正極集電体6は必ずしも必要ではない。

蓄電デバイスの形状は、公知の形状を用いることができる。蓄電デバイス形状の例としては、電極の積層体あるいは巻回体を、金属ケース、樹脂ケース、あるいはラミネートフィルム等によって封止したものが挙げられる。また外観としては、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等が挙げられる。

負極としては、蓄電デバイス電極材料として従来公知のものが利用できる。例えば、活性炭やグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、リチウム金属またはリチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、その他各種

の金属単体または合金、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子を用いることができる。また、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等の樹脂バインダ、その他ジスルフィド化合物や触媒効果を示す化合物、イオン導電性高分子等を適宜含有させることができる。

負極集電体1および正極集電体6の材質としては、ニッケルやアルミニウム、銅、金、銀、チタン、アルミニウム合金、ステンレス、炭素素材等を挙げることができる。また、形状としては、箔や平板、メッシュ状のものを用いることができる。また、集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。また、本発明における蓄電デバイスには、負極3および正極5の電氣的接触を防ぐ目的で、多孔質フィルムからなるセパレータや不織布を用いることができる。一方、負極集電体1と正極集電体6の電氣的接触を防ぐ目的で、プラスチック樹脂からなる絶縁パッキン2を用いることができる。

本発明の蓄電デバイスは、電解質としては従来公知のものを用いることができる。電解質は、負極と正極との間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ の電解質イオン伝導性を有している。本発明における電解質としては、例えば電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような溶剤としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒、もしくは硫酸水溶液や水などが挙げられる。本発明ではこれらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。特に、有機溶媒を用いるときに、ポリマーであるニトロキシル化合物を用いることにより耐久性を向上させることができる。

また、電解質塩としては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBr 、 LiCl 、 LiF 等が挙げら

れる。

図1に示した蓄電デバイスの構造では、セパレータ4に電解質を含ませて使用される。

また、電解質として固体電解質を用いても良い。これら固体電解質のうち、有機固体電解質材料としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキシドなどが挙げられる。これらの高分子材料は、電解液を含ませてゲル状にして用いても、また高分子物質のみをそのまま用いても良い。一方、無機固体電解質としては、 CaF_2 、 AgI 、 LiF 、 β アルミナ、ガラス素材等が挙げられる。このような固体電解質を用いるときは、セパレーターは使用しなくてもよい。

正極の製造方法としては従来公知の方法を用いることができる。例えば、構成要素に溶剤を加えスラリー状にして電極集電体に塗布する方法、バインダ樹脂を加えて圧力をかけて固める方法、熱をかけて焼き固める方法などが挙げられる。その際、ニトロキシル化合物は、均一に正極中に分散していることが好ましく、溶剤に不溶であるときは粉碎して使用することが好ましい。

正極を製造する際に用いるニトロキシル構造としては、式(I I)で示されるラジカルを持つ還元状態のものでも、式(I)で示されるカチオンを持つ酸化状態のものでも良い。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

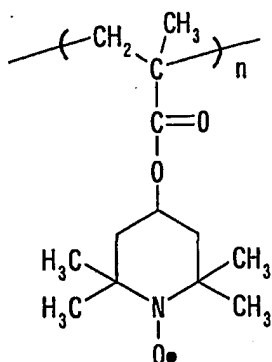
＜環状ニトロキシル構造含有ポリマーの合成例＞

還流管を付けた100mlナスフラスコ中に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン メタクリレート モノマー20g (0.089mol)を入れ、乾燥テトラヒドロフラン80mlに溶解させた。そこへ、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.29g (0.00187mol) (モノマー/AIBN=50/1)を加え、アルゴン雰囲気下75~80℃で攪拌した。6時間反応後、室温まで放冷した。ヘキサン中でポリマーを析出させて濾別し、減圧乾燥してポ

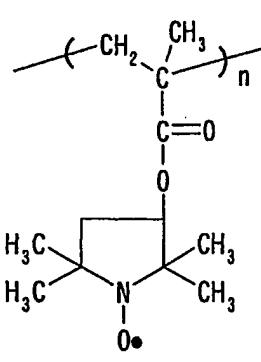
リ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン メタクリレート）１８ｇ（収率９０％）を得た。

次に、得られたポリ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン メタクリレート）１０ｇを乾燥ジクロロメタン１００ｍｌに溶解させた。ここへｍ－クロロ過安息香酸１５．２ｇ（０．０８８ｍｏｌ）のジクロロメタン溶液１００ｍｌを室温にて攪拌しながら１時間かけて滴下した。さらに６時間攪拌後、沈殿したｍ－クロロ安息香酸を濾別して除き、濾液を炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄後、ジクロロメタンを留去した。残った固形分を粉碎し、得られた粉末をジエチルカーボネート（ＤＥＣ）で洗浄し、減圧下乾燥させて、下記式（７）で示されるポリ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジノキシ メタクリレート）（ＰＴＭＥ）７．２ｇを得た（収率６８．２％、茶褐色粉末）。得られた高分子の構造はＩＲで確認した。また、ＧＰＣにより測定した結果、重量平均分子量 $M_w = 89000$ 、分散度 $M_w/M_n = 3.30$ という値が得られた。ＥＳＲスペクトルにより求めたスピン濃度は $2.51 \times 10^{21} \text{ spin/g}$ であった。これはポリ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン メタクリレート）のＮ－Ｈ基が、Ｎ－Ｏラジカルへ１００％転化され、このポリマーのすべてのモノマー単位がラジカルを有すると仮定した場合のスピン濃度と一致する。

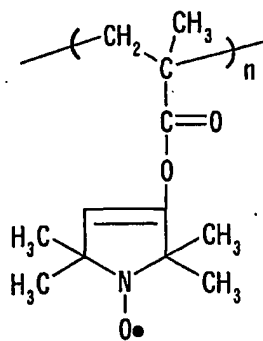
同様に、下記式（８）で示されるポリ（２，２，５，５－テトラメチルピロリジノキシ メタクリレート）、式（９）で示されるポリ（２，２，５，５－テトラメチルピロリノキシ メタクリレート）を合成した。



(7)



(8)



(9)

＜実施例1＞

合成した式(7)のポリメタクリレート25mgと、グラファイト粉末200mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ25mgを測り採り、メノウ乳鉢で混合した。10分ほど乾式混合して得られた混合体を、圧力を掛けてローラー延伸して、厚さ215 μ mの薄型電極板を得た。薄型電極板を、真空中80℃で一晩乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜ぬき、蓄電デバイス用電極として成型した。電極の総重量は14.4mgであり、これには1.44mg(10重量%)の式(7)のポリメタクリレートが含まれる。電極の嵩密度は0.53g/cm³であった。

次に、得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、1mol/lのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液(混合比3:7)を用いた。電解液を含浸させた電極を、正極集電体上に置き、その上に同じく電解液を含浸させた多孔質フィルムセパレータを積層した。さらに負極となるリチウム金属板を積層し、絶縁パッキンで被覆された負極集電体を重ね合わせた。こうして作られた積層体を、かしめ機によって圧力を加え、密閉型のコイン型蓄電デバイスを得た。

以上のように作製した蓄電デバイスの平衡電位は2.7Vであった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した時点で充電を終了した。充電後の蓄電デバイスを分解し、正極を分析するとラジカル濃度の減少が観測され、対応する2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシルカチオンの生成が確認された。このカチオンは電解質アニオンPF₆⁻によって安定化されている。

同様にして蓄電デバイスを作製し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した直後に放電を行った。放電電流は、充電時と同じく1mAの定電流である。その場合の充電および放電曲線を図2に示す。放電時において、3.6V付近に電圧平坦部が認められた。この電圧平坦部は、正極で起こっているニトロキシルカチオンからニトロキシルラジカルに変化する還元反応と、負極で起こっているリチウム金属のイオン化反応との間の電位差に相当することが分かった。すなわちこれは、本実施例1による蓄電デバイスが、化学電池として動作

していることを示す結果である。

本実施例1で測定された蓄電デバイスの容量は、正極1 gあたり5.56 mAh、ポリメタクリレート1 gあたり55.6 mAhであった。この容量は高分子の理論容量の50%に相当する。

同様にして蓄電デバイスを作製し、1 mAでの充電および放電を繰り返した。充電は4.0 V、放電は3.0 Vになるまで行った。サイクルを100回繰り返した場合の放電容量の変化を図3に示す。充放電を繰り返しても容量は減少しなかった。すなわちこの蓄電デバイスは、長期繰り返し充放電が可能であることが分かった。

さらに同様にして蓄電デバイスを作製し、放電レート1 C、2 C、5 C、10 Cおよび30 Cで充放電を行った際の、放電曲線を図4に示す。充電は4.2 V、放電は2.5 Vになるまで行った。本発明における蓄電デバイスは、放電レート30 C（2分でフル充電、フル放電）の場合でも、放電レート1 C（1時間でフル充電、フル放電）の場合の70%の容量を示すことが分かった。すなわちこの結果は、本実施例による蓄電デバイスが、大電流で充放電した場合でも、特性が劣化しにくいことを示している。

<比較例1>

本発明における実施例の比較として、環状ニトロキシル構造をもつ有機高分子化合物を正極中に含まない蓄電デバイスを作製した。まず、グラファイト粉末225 mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ25 mgを測り採り、メノウ乳鉢で混合する。それ以降は、実施例1と同様の方法で電極を作製し、実施例1と同様の電解質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて蓄電デバイスを組み立てた。

以上のように作製した蓄電デバイスの平衡電位は2.9 Vであった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、1 mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0 Vまで上昇した時点で充電を終了し、その直後に同じく1 mAの定電流で放電を行った。その結果を図2に示す。蓄電デバイスの電圧は、だらだらとほぼ直線的に推移し、実施例1で確認された電圧平坦部は確認されなかった。だらだらと推移する電圧は、グラファイト粉末表面に蓄えられる電気二重層成分の電位と、負極で起こっ

ているリチウム金属のイオン化反応との間の電位差に相当すると思われる。しかしその容量は小さく、正極 1 g あたり 0.64 mAh であった。

<実施例 2>

合成した式 (8) で示されるポリメタクリレート 25 mg と、グラファイト粉末 200 mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ 25 mg を測り採り、メノウ乳鉢で混合した。それ以降は、実施例 1 と同様の方法で電極を作製し、実施例 1 と同様の電解質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて蓄電デバイスを組み立てた。

以上のように作製した蓄電デバイスの平衡電位は 2.7 V であった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、1 mA の定電流で充電を行い、電圧が 4.0 V まで上昇した時点で充電を終了した。充電後の蓄電デバイスを分解し、正極を分析するとラジカル濃度の減少が観測され、対応する 2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシルカチオンの生成が確認された。このカチオンは電解質アニオン PF_6^- によって安定化されている。

同様にして蓄電デバイスを作製し、1 mA の定電流で充電を行い、電圧が 4.0 V まで上昇した直後に放電を行った。放電電流は、充電時と同じく 1 mA の定電流である。その結果、放電時において電圧平坦部が認められた。この電圧平坦部は、正極で起こっているニトロキシルカチオンからニトロキシルラジカルに変化する還元反応と、負極で起こっているリチウム金属のイオン化反応との間の電位差に相当することが分かった。すなわちこれは、本実施例 2 による蓄電デバイスが、化学電池として動作していることを示す結果である。

また、本実施例 2 により得られた蓄電デバイスは、正極 1 g あたり 5.61 mAh、ポリメタクリレート 1 g あたり 56.1 mAh の容量を持つことが分かった。また、実施例 1 と同じように、長期繰り返し充放電が可能であり、大電流で充放電した場合でも、特性が劣化しにくいことが確認された。

<実施例 3>

合成した式 (9) で示されるポリメタクリレート 25 mg と、グラファイト粉末 200 mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ 25 mg を測り採り、メノウ乳鉢で混合した。それ以降は、実施例 1 と同様の方法で電極を作製し、実

施例1と同様の電解質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて蓄電デバイスを組み立てた。

以上のように作製した蓄電デバイスの平衡電位は2.7 Vであった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、1 mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0 Vまで上昇した時点で充電を終了した。充電後の蓄電デバイスを分解し、正極を分析するとラジカル濃度の減少が観測され、対応する2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリノキシルカチオンの生成が確認された。このカチオンは電解質アニオンPF₆⁻によって安定化されている。

同様にして蓄電デバイスを作製し、1 mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0 Vまで上昇した直後に放電を行った。放電電流は、充電時と同じく1 mAの定電流である。その結果、放電時において電圧平坦部が認められた。この電圧平坦部は、正極で起こっているニトロキシルカチオンからニトロキシルラジカルに変化する還元反応と、負極で起こっているリチウム金属のイオン化反応との間の電位差に相当することが分かった。すなわちこれは、本実施例3による蓄電デバイスが、化学電池として動作していることを示す結果である。

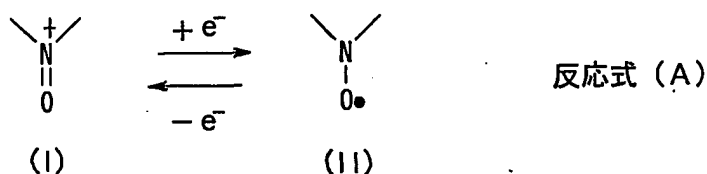
本実施例3により得られた蓄電デバイスは、正極1 gあたり56.9 mAh、ポリメタクリレート1 gあたり5.69 mAhの容量を持つことが分かった。また、実施例1と同じように、長期繰り返し充放電が可能であり、大電流で充放電した場合でも、特性が劣化しにくいことが確認された。

産業上の利用可能性

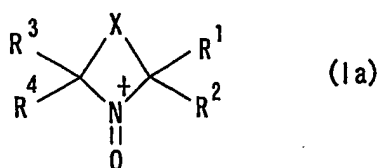
本発明によれば、高エネルギー密度で大電流を流すことのできる蓄電デバイスを提供することができる。また、ニトロキシル化合物がポリマーであるときは、特に高い耐久性が得られる。

請求の範囲

1. 酸化状態において式 (I) で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において式 (I I) で示されニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う反応式 (A) で示される反応を正極の電極反応として用いる蓄電デバイス。



2. 前記ニトロキシル化合物は、酸化状態において一般式 (I a) で示される環状ニトロキシル構造を含む化合物である請求項1記載の蓄電デバイス。

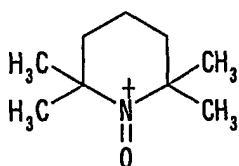


〔式 (I a) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を表し、 X は5～7員環を形成する2価の基を表す。ただし、式 (I a) は、それ自体低分子化合物であっても良く、また X がポリマーの側鎖の一部を構成することにより、またはポリマーの主鎖の一部を構成することによりポリマーの一部であっても良い。〕

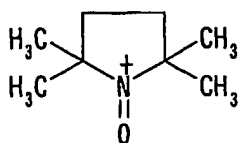
3. 前記ニトロキシル化合物は、式 (I a) で示される環状ニトロキシル構造を側鎖に含むポリマーであることを特徴とする請求項2記載の蓄電デバイス。

4. 蓄電デバイスは、正極、負極、および有機溶剤を含有する電解質を含み、前記ニトロキシル化合物が電解質に溶解しないことを特徴とする請求項1記載の蓄電デバイス。

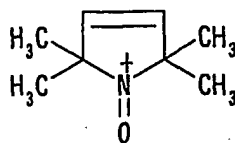
5. 前記ニトロキシル化合物は、下記式(1)で示される2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシルカチオン、式(2)で示される2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシルカチオン、および式(3)で示される2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリノキシルカチオンからなる群より選ばれる少なくとも一つの環状ニトロキシル構造を側鎖に含むポリマーである請求項3記載の蓄電デバイス。



(1)



(2)



(3)

Fig. 1

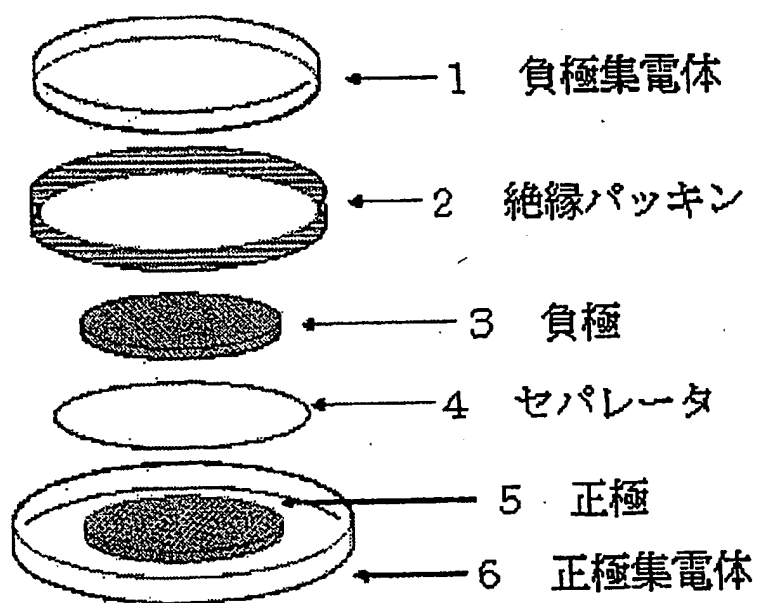


Fig. 2

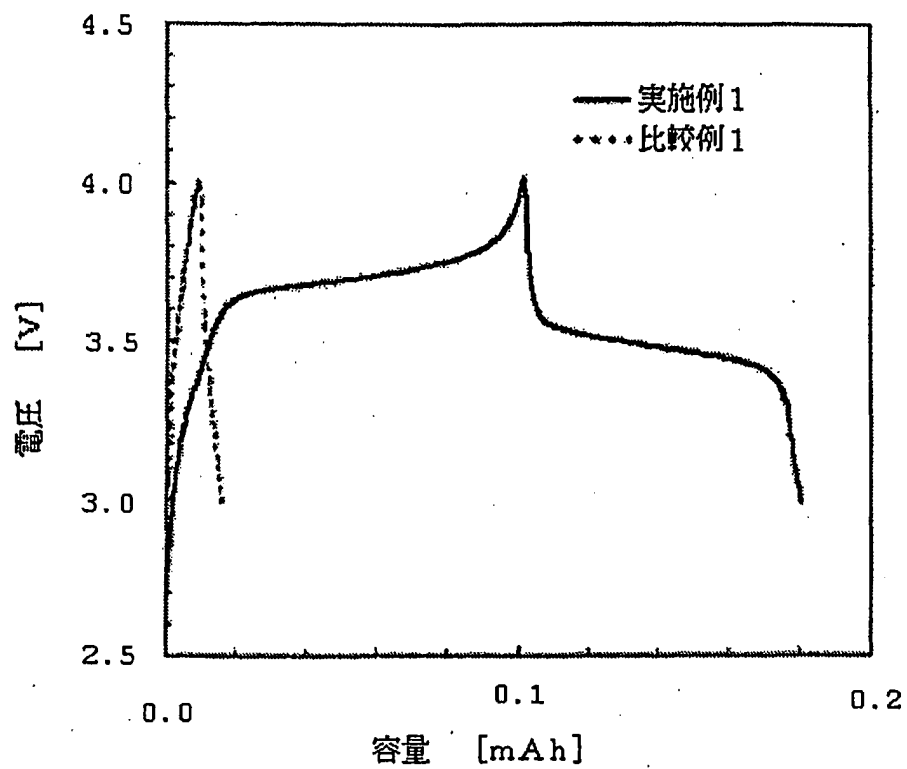


Fig. 3

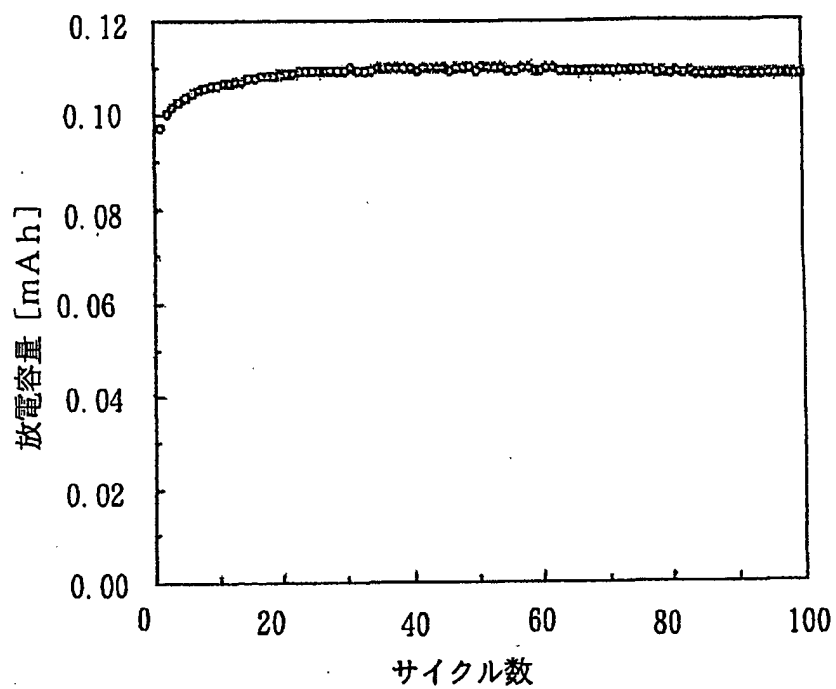
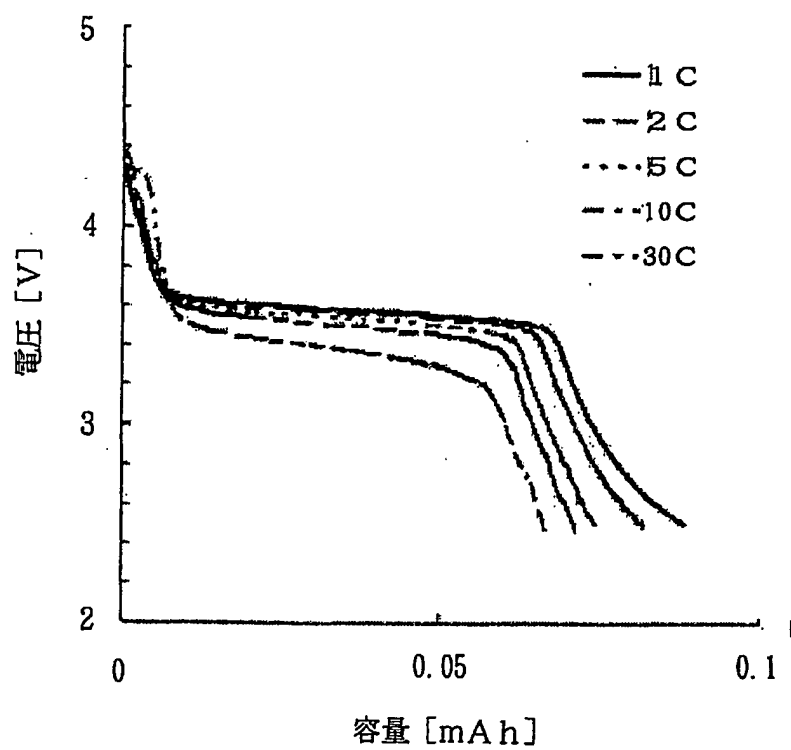


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/03334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/60, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/60, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS[(DENCHI+NIJIDENCHI+RICHIUMUDENCHI+RICHIUMUNIJIDENCHI+RICHIUMUIONDENCHI)*NITOROKISIRU&] (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-127663 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 08 July, 1985 (08.07.85), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-5
E,X	JP 2002-117854 A (NEC Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-5
E,X	JP 2002-117855 A (NEC Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-5
E,X	JP 2002-170568 A (NEC Corp.), 14 June, 2002 (14.06.02), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2002 (03.07.02)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2002 (16.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/03334

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/60 H01M4/02 H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/60 H01M4/02 H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, [(デ+ンチ+ニジ+デ+ンチ+リチム+デ+ンチ+リチム+ニジ+デ+ンチ+リチム+イデ+ンチ)+ニトロキシ&]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 60-127663 A (株式会社豊田中央研究所) 1985. 07. 08, 全文及び第1~4図 (ファミリーなし)	1-5
EX	JP 2002-117854 A (日本電気株式会社) 2002. 04. 19, 全文及び図1~2 (ファミリーなし)	1-5
EX	JP 2002-117855 A (日本電気株式会社) 2002. 04. 19,	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 02

国際調査報告の発送日

16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	全文及び図1～2 (ファミリーなし) JP 2002-170568 A (日本電気株式会社) 2002. 06. 14, 全文及び図1～2 (ファミリーなし)	1-5